

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5 - 1 0 5 4 8 6

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 4 月 27 日

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C03C 17/30		A 7003-4G		
17/34		Z 7003-4G		
C08G 77/62	NUM	8319-4J		
C09D183/16	PMM	8319-4J		
G02F 1/1333	500	7724-2K		

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 3 - 2 7 2 9 4 4

(22) 出願日 平成 3 年 (1991) 10 月 21 日

(71) 出願人 0 0 0 1 9 0 0 2 4

触媒化成工業株式会社

東京都千代田区大手町 2 丁目 6 番 2 号

(72) 発明者 中 島 昭

福岡県北九州市若松区北浜町 1 3 番 2 号

触媒化成工業株式会社若松工場内

(72) 発明者 小 松 通 郎

福岡県北九州市若松区北浜町 1 3 番 2 号

触媒化成工業株式会社若松工場内

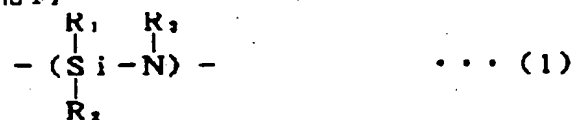
(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 平滑ガラス基板およびその製造方法

(57) 【要約】

【構成】 下記一般式 (1)

【化 1】



(ただし、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  は、それぞれ独立して水素原子または炭素原子数 1～8 のアルキル基である。) で表わされる繰り返し単位を有するポリシラザンの 1 種または 2 種以上を含む塗布液から形成されたシリカ系被膜で、ガラス基板の表面が被覆されている平滑ガラス基板、および該平滑ガラス基板のシリカ系被膜上に透明導電膜が形成された透明電極基板を有する液晶表示装置。

【効果】 上記のようなシリカ系被膜は、ポイド、ピンホール、クラック等がなく、緻密であり、アルカリパッシベーション膜としても優れている。このような被膜が形成された平滑ガラス基板は、平滑性に優れており、この平滑ガラス基板を用いて形成された透明電極基板を有

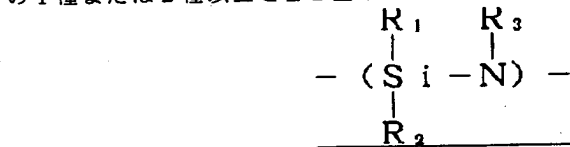
する液晶表示装置は、表示画像に色むら濃度むらがほとんどない。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】下記一般式 (1)



(ただし、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  は、それぞれ独立して水素原子または炭素原子数 1～8 のアルキル基である。) で表わされる繰り返し単位を有するポリシラザン



の 1 種または 2 種以上を含む塗布液から形成されたシリカ系被膜で、ガラス基板の表面が被覆されていることを特徴とする平滑ガラス基板。

【請求項 3】請求項 1 に記載の平滑ガラス基板に形成されたシリカ系被膜上に、透明導電膜が形成されてなる透明電極基板を有することを特徴とする液晶表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、液晶表示素子、プラズマディスプレイ、光ディスク、磁気ディスク等に用いられている平滑ガラス基板およびその製造方法に関し、さらに詳しくは、膜形成時の収縮ストレスに基づくクラックの発生がなく、しかも塗布液組成物の分解による被膜のポイドがなく、緻密なシリカ系被膜が、表面の平滑化膜として表面上に形成されたガラス基板、およびこの平滑ガラス基板の製造方法に関する。本発明は、さらに、このような平滑ガラス基板を用いて形成された透明電極基板を有する液晶表示装置にも関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】液晶表示素子、プラズマディスプレイ、光ディスク、磁気ディスク等の基板としてガラス



【0008】(ただし、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  は、それぞれ独立して水素原子または炭素原子数 1～8 のアルキル基である。) で表わされる繰り返し単位を有するポリ

## 【化 1】

シラザンの 1 種または 2 種以上を含む塗布液から形成されたシリカ系被膜で、ガラス基板の表面が被覆されることを特徴としている。

## 【請求項 2】下記一般式 (1)

## 【化 2】

基板等が用いられている。

【0003】このような基板としてガラス基板を用いた場合、ガラス表面の微細なうねりや凹凸が、表示素子や記録素子の形成時に悪影響を及ぼすことがあった。このためガラス基板の表面を平滑にする必要があり、平滑化の方法として、ガラス表面を物理的、化学的に研磨する方法が知られている。

【0004】しかしながら、これらの研磨法によりガラス表面を平滑化すると、コストが高くなり、また、生産効率が悪くなるという問題点がある。このため、ガラス表面に塗布液を塗布することによって被膜を形成し、ガラス表面を平滑にする方法が望まれているが、満足な平滑表面を形成し得るような塗布液は得られていない。

## 【0005】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術における問題点を解決しようとするものであって、ポイド、ピンホール、クラック等のない緻密なシリカ系被膜で表面が平滑化された平滑ガラス基板を提供することを目的とし、またこのような平滑ガラス基板の製造方法を提供することを目的としている。

## 【0006】

【発明の概要】本発明に係る平滑ガラス基板は、下記一般式 (1)

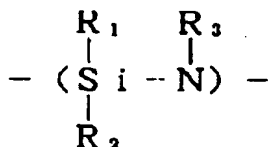
## 【0007】

## 【化 3】

シラザンの 1 種または 2 種以上を含む塗布液から形成されたシリカ系被膜で、ガラス基板の表面が被覆されることを特徴としている。

【0009】またこのような平滑ガラス基板は、前記塗布液をガラス基板に塗布したのち、得られた塗膜を酸化雰囲気中での加熱および／または酸化雰囲気中での紫外線照射により硬化して、シリカ系被膜をガラス基板上に形成する工程を含んで製造される。

【0010】



【0013】（ただし、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  および  $\text{R}_3$  は、それぞれ独立して水素原子または炭素原子数 1～8 のアルキル基である。）で表わされる繰り返し単位を有するポリシラザンの 1 種または 2 種以上を含む塗布液から形成されたシリカ系被膜で被覆されている。

【0014】ガラス基板を形成するガラスとしては、特に制限はなく用いられ、具体的には、ソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス、ボロシリケートガラス、ホウ珪酸ガラス、結晶化ガラスなどが例示される。

【0015】本発明の平滑ガラス基板では、通常ガラス基板の片面が上記のようなシリカ系被膜で被覆されているが、両面が上記のようなシリカ系被膜で被覆されていてもよい。

【0016】前記式 (1) において  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  および  $\text{R}_3$  がアルキル基である場合、アルキル基としてはメチル基、エチル基およびプロピル基から選ばれる 1 種が好ましい。特に  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  および  $\text{R}_3$  がいずれも水素原子である場合が好ましく、この場合には、加熱時に分解するアルキル基がなく、膜収縮が少なく、このため膜形成時の収縮ストレスに基づくクラックが生じることが少なくなり、クラックのほとんどない平滑ガラス基板が得られる。

【0017】また、上記式 (1) で表わされる繰り返し単位を有するポリシラザンは、直鎖状であっても、環状であってもよく、直鎖状のポリシラザンと環状のポリシラザンの両者が含まれていてもよい。

【0018】さらに、このようなポリシラザンの重量平均分子量は、500～10,000、好ましくは 1,000～4,000 の範囲にあることが望ましい。重量平均分子量が 500 未満では、加熱硬化時に低分子量のポリシラザンが揮発し、得られたシリカ系被膜が多孔質になりやすく、また、分子量が 10,000 を超えると、塗布液の流動性が低下し、被膜の平滑性が悪くなるという傾向がある。

【0019】本発明において用いられる被膜形成用塗布液は、通常、有機溶媒中に上記ポリシラザンを溶解して形成される。このような有機溶媒としては、ポリシラザンを溶解し、塗布液に流動性を付与するものであれば特に制限はなく、具体的には、シクロヘキサン、トルエ

【発明の具体的説明】以下本発明に係る平滑ガラス基板およびその製造方法について、具体的に説明する。

【0011】本発明に係る平滑ガラス基板は、ガラス基板の表面が、

【0012】

【化 4】

... (1)

ン、キシレン、ヘキシレン等の炭化水素、塩化メチレン、塩化エチレン、トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、エチルブチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類等が挙げられる。これらの有機溶媒は、単独もしくは 2 種以上を混合して用いることができる。

【0020】また、被膜形成用塗布液中のポリシラザンの濃度は、3～35 重量%であることが望ましい。本発明に係る平滑ガラス基板の製造方法では、上記塗布液をガラス基板上に塗布し、得られた塗膜を酸化雰囲気中で加熱するか、または得られた塗膜を酸化雰囲気中で紫外線照射するか、あるいは得られた塗膜を酸化雰囲気中で加熱および紫外線照射することにより、塗膜を硬化させてシリカ系被膜が形成される。

【0021】上記の製造方法において、塗膜を加熱および紫外線照射するとは、塗膜を加熱しながら紫外線照射すること、または塗膜を加熱後紫外線照射すること、あるいは塗膜を紫外線照射後加熱することなどを意味する。

【0022】ここで塗布液をガラス基板上に塗布して塗膜を形成する際には、スプレー法、スピンコート法、ディップコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、転写印刷法などの塗布方法を用いることができる。

【0023】上記のような酸化雰囲気としては、たとえば、酸素含有ガス、水蒸気含有ガス、オゾン含有ガスなどが挙げられる。平滑ガラス基板の製造方法における塗膜の硬化方法について具体的に説明すると、酸化雰囲気中での塗膜の加熱は、150℃～800℃好ましくは 350℃～800℃の温度で行われることが望ましい。

【0024】また塗膜を酸化雰囲気中で紫外線を照射し、その後、150℃～450℃で加熱して、塗膜を硬化することもできる。さらに塗膜を酸化雰囲気中で紫外線照射することによって硬化させることもできる。

【0025】本発明に係る平滑ガラス基板の製造方法では、塗膜を酸化雰囲気中での加熱のみによっても被膜を得ることもできるが、塗膜に紫外線照射を施すことにより、被膜の形成時における加熱温度を低くすることができ、また加熱時間を短縮できるので好ましい。

【0026】この塗膜を酸化雰囲気中での加熱および／

20

30

40

50

または紫外線照射によって硬化させると、ほとんどの-Si-N-骨格は酸化されて-Si-O-骨格に変化する。

従来、アルコキシシラン系塗布液を塗布し加熱硬化させてシリカ系被膜を形成した場合、加熱硬化時にアルコキシシランのSiOH基同士の縮合反応等により被膜の収縮が生じるといったことがあった。

【0027】しかし本発明では、上記のようなポリシラザン溶液からなる塗布液をガラス基板上に塗布し、次いで酸化雰囲気中での加熱および／または紫外線照射によりシリカ系被膜を形成しているため、Si-N結合がSi-O結合に変化するだけで結合間距離がほとんど変化せず、このため得られる被膜の収縮が起こらないと考えられる。

【0028】したがって、上記のようなシリカ系被膜で被覆されたガラス基板の製造方法では、従来のアルコキシシラン系塗布液からシリカ系保護膜を形成する方法に比較して、膜形成時の収縮ストレスに基づくクラックの発生が少なく、しかも塗布液組成物の分解による被膜のボイドがなく、緻密なシリカ系被膜を形成することが可能となる。

【0029】また、上述のようなポリシラザン溶液からなる塗布液を、凹凸のあるガラス基板に、その凹凸を平坦化する程度に厚く塗布してもクラックの発生等がなく、その表面がシリカ系被膜により平滑化されたガラス基板を得ることが可能となる。

【0030】さらにこのようにしてガラス基板上に形成されたシリカ系被膜は、その緻密性に優れているため、ガラス基板からアルカリ成分が溶出するのを防止し、この平滑ガラス基板上に形成される導電膜、電極膜などがアルカリ成分によって悪影響を受けることが防止される。

【0031】すなわちこのシリカ系被膜は、アルカリパッシベーション膜として優れた特性を示す。本発明に係る平滑ガラス基板は、液晶表示用ガラス基板、プラズマディスプレイ用基板、光ディスク用基板あるいは磁気ディスク用基板等平滑化が要求される場合に優れた効果を発揮する。

【0032】たとえば、本発明に係る平滑ガラス基板を用いて、スパッタリング等常法にしたがいITOなどの透明導電膜を平滑ガラス基板のシリカ系被膜上に形成すると、凹凸のほとんどない平滑な透明電極基板が得られる。この平滑性に優れた一対の透明電極基板を有する液晶表示装置では、電極間距離にむらがなく、このため濃度むらおよび色むらのない画像が得られる。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、特定のポリシラザンを含む塗布液をガラス基板上に塗布したのち、得られた塗膜を酸化雰囲気中での加熱および／または紫外線照射により硬化して、被膜を形成しているので、得られるシリカ系被膜には、塗布液組成物の分

解によるボイドがほとんど発生せず、また膜形成時の収縮ストレスが少なくなり、このため膜形成時の収縮ストレスに起因するクラック等が防止され、表面が平滑で緻密なシリカ系被膜がガラス基板上に形成できる。このため上記のようなガラス基板上に形成されたシリカ系被膜は、ガラス基板の表面を平滑化する上で効果的であり、さらにアルカリパッシベーション膜としても優れた特性を示す。

【0034】また、この平滑ガラス基板を用いた液晶表示装置においては、液晶の配向乱れや色むらがなく安定な液晶画像が得られる。以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0035】

【実施例1】1リットルの四ツ口フラスコ内に塩化メチレン300mlを入れ、-5℃に冷却した。次いでこのフラスコ内にジクロロシラン30.0gを加え、攪拌しながらさらにNH<sub>3</sub>ガスを2時間吹き込んでジクロロシランとNH<sub>3</sub>との反応生成物を含む溶液を得た。得られた溶液から沈澱をろ過して除去した後、ろ液を減圧して溶媒を除去することにより、樹脂状のポリシラザンA(分子量2,700)を得た。

【0036】得られたポリシラザンAをキシレンに溶解して固形分濃度20重量%であるポリシラザンAを含む塗布液(A)を調製した。この塗布液(A)をガラス基板上にディッピング法により塗布し、200℃で乾燥後、湿潤N<sub>2</sub>(酸素濃度1%)中で450℃1時間焼成して、膜厚2,000オングストロームのシリカ系被膜を形成し、平滑ガラス基板を作成した。

【0037】この平滑ガラス基板の表面平滑性、光透過率および被膜の緻密性、表面硬度、密着性を下記のようにして評価した。

(1) 表面平滑性

触針式表面粗さ計(東京精密社製サーフコム570A)により、平滑ガラス基板表面の微細なうねり(凹凸)を測定した。

【0038】(2) 光透過率

平滑ガラス基板を透過する550nmの光透過率を分光光度計で測定した。

(3) アルカリ処理による膜厚変化

平滑ガラス基板を5重量%NaOH水溶液に60℃で20分間浸漬したのち、膜厚をエリブソメーターで測定し、処理前後の膜厚変化を評価した。

【0039】(4) フッ酸処理による膜厚変化

平滑ガラス基板を55重量%HF水溶液と濃硫酸の混合水溶液に25℃で1分間浸漬したのち、膜厚をエリブソメーターで測定し、処理前後の膜厚変化を評価した。

【0040】(5) 表面硬度

プラスチック製消しゴムに1kgの荷重をかけて、平滑ガラス基板表面を20回摺動したのち、その表面状態を

目視観察した。

【0041】(6)密着性

セロハンテープによるピーリングテストにより、被膜の剥離の有無を目視観察した。

【0042】結果を表1および図1に示す。

【0043】

【実施例2】実施例1と同様にガラス基板に塗布液(A)を塗布し、120℃で乾燥後、高圧水銀ランプとオゾナイザーを備えた紫外線照射装置で紫外線を5分間照射した。

【0044】その後、350℃で30分間酸素濃度1%のN<sub>2</sub>中で加熱して、膜厚1500オングストロームのシリカ系被膜を形成し、平滑ガラス基板を作成した。この平滑ガラス基板について実施例1と同様の評価を行った。

【0045】結果を表1および図2に示す。

【0046】

【実施例3】ジクロロシラン30.0gに代えてメチルジクロロシラン34.2gを用いた以外は実施例1と同様にしてポリシラザンB(分子量1,200)を得た。次いで得られたポリシラザンBを含む塗布液(B)を、実施例1と同様にして調製した。

【0047】この塗布液を用いて実施例2と同様にしてシリカ系被膜を形成し、平滑ガラス基板を作成した。この平滑ガラス基板について実施例1と同様の評価を行った。

【0048】結果を表1および図3に示す。

【0049】

【比較例1】テトラメトキシシラン100gにエチルセロソルブ200gを加えて希釈し、この溶液に0.01

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
膜厚 (オングストローム)	2,000	1,500	1,500	1,500
光透過率 (%)	92.0	92.5	93.0	95.0
膜厚変化 (アルカリ) (オングストローム)	20	40	10	70
膜厚変化 (フッ酸) (オングストローム)	30	70	20	100
表面硬度	良	良	良	良
密着性(剥離の有無)	なし	なし	なし	なし

【0056】上記の実施例1～3により、本発明に係る方法で得られたシリカ系被膜付ガラス基板は、その表面がきわめて平滑であることがわかる。

重量% HCl 水溶液 96 g を加えてテトラメトキシシランの加水分解を行った。室温で1時間反応させて、アルコキシシラン(分子量2,500)を含む塗布液を調製した。

【0050】この塗布液を用いて実施例2と同様にしてガラス基板に被膜を形成し、実施例1と同様の評価を行った。結果を表1および図4に示す。

【0051】

【実施例4】実施例1と同様にして2枚の平滑ガラス基板を製造した。それぞれの平滑ガラス基板のシリカ系被膜上に、スパッタリング法によりITO透明導電膜を形成した。次いでこのITO透明導電膜にホトレジストを施して、シリカ系被膜上に液晶表示装置用に液透明電極が形成された一対の透明電極基板を得た。

【0052】このようにして得られた一対の透明電極基板を用いて液晶表示装置を製造した。なお透明電極間の距離は均一な粒径を有する絶縁性球状粒子スペーサによりほぼ6μm程度に調整し、液晶化合物としては市販のネマチック液晶を用いた。この液晶表示装置を駆動して、その表示画像を観察したところ、色むら、濃度むらは見られなかった。

【0053】

【比較例2】ガラス基板上に直接透明電極を形成した以外は実施例4と同様にして液晶表示装置を製造した。

【0054】この液晶表示装置を駆動して、その表示画像を観察したところ、表示画像に一部色むら、濃度むらが見られた。

【0055】

【表1】

【0057】さらに、アルカリまたは酸による被膜の膜厚変化が少ない。すなわち、本発明に係るシリカ系被膜は緻密な膜であり、この被膜はアルカリバッシュショ

ン膜としても優れていることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 で得られた平滑ガラス基板の平滑性を測定したチャート。

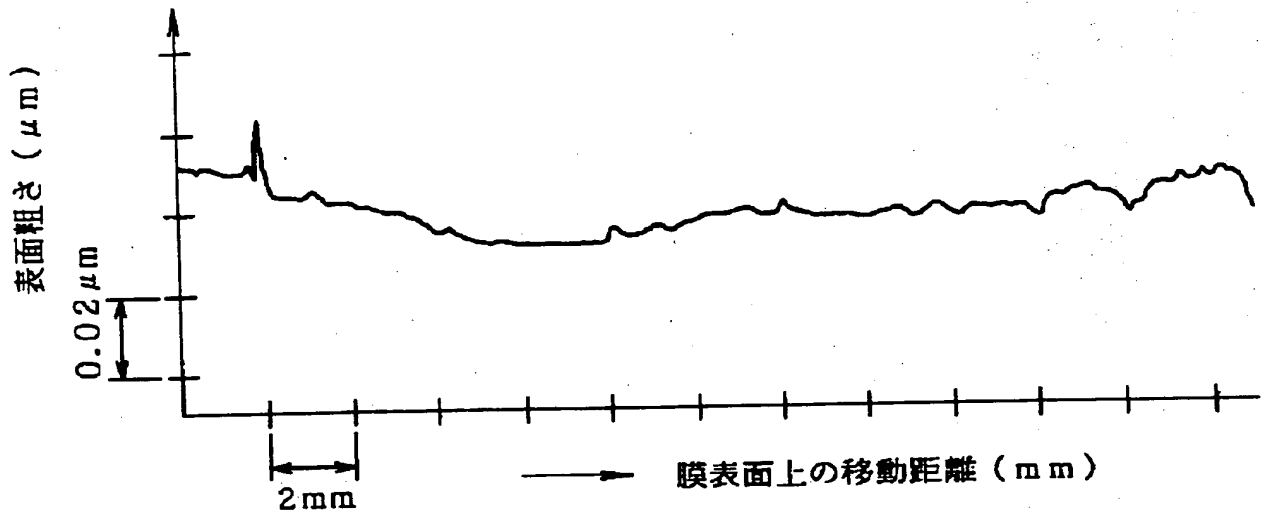
【図 2】 実施例 2 で得られた平滑ガラス基板の平滑性を

測定したチャート。

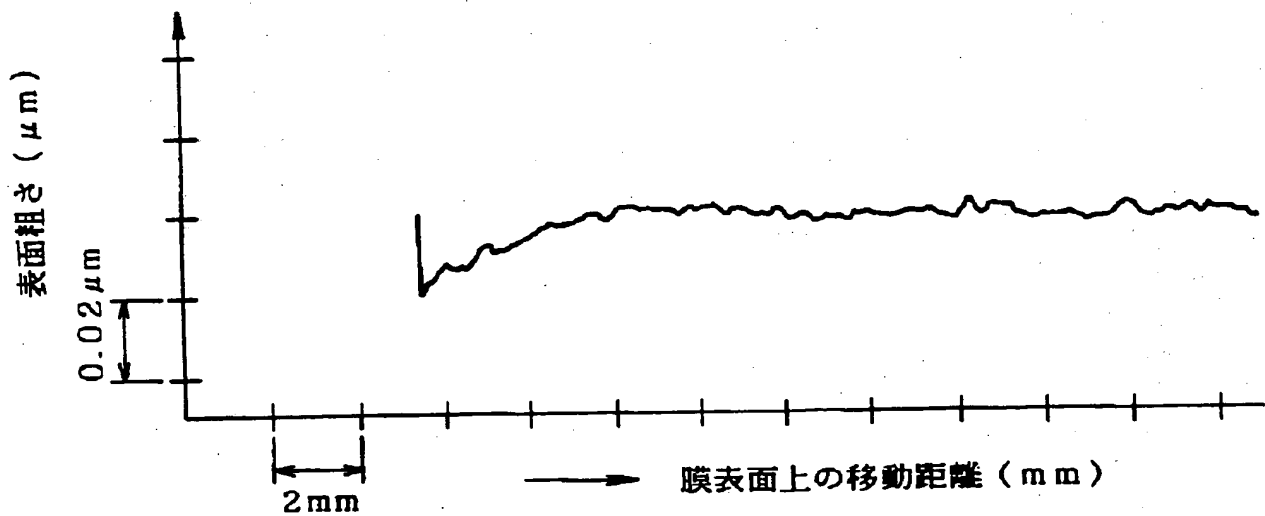
【図 3】 実施例 3 で得られた平滑ガラス基板の平滑性を測定したチャート。

【図 4】 比較例 1 で得られたガラス基板の平滑性を測定したチャート。

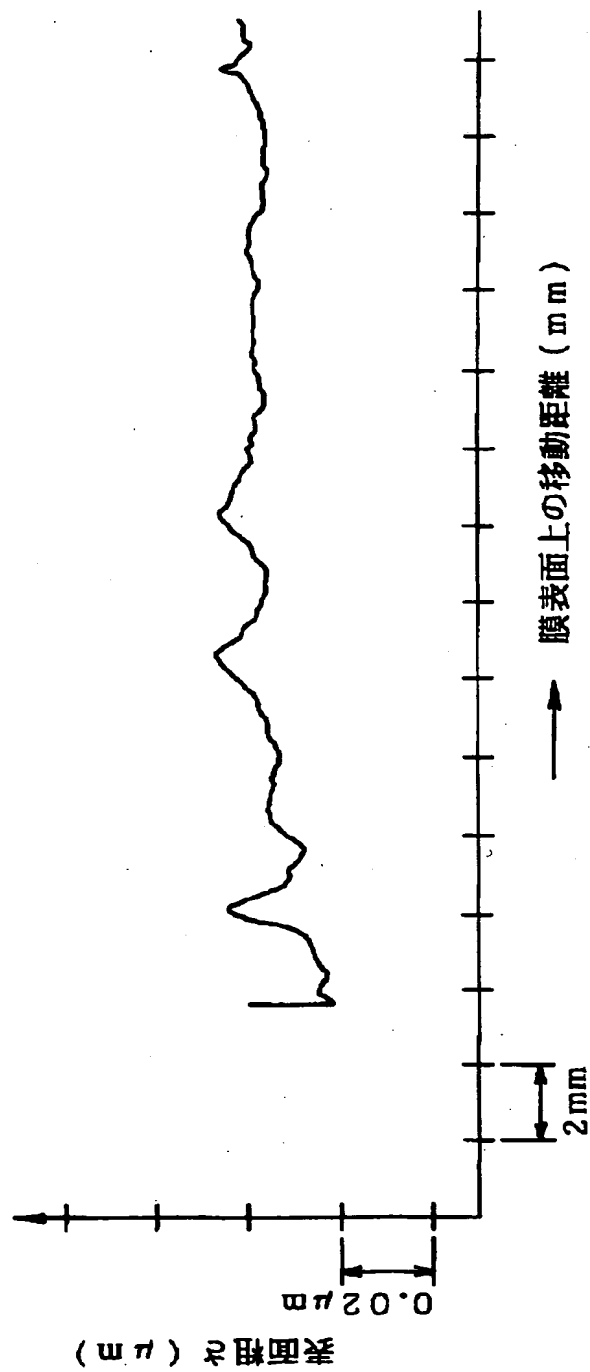
【図 1】



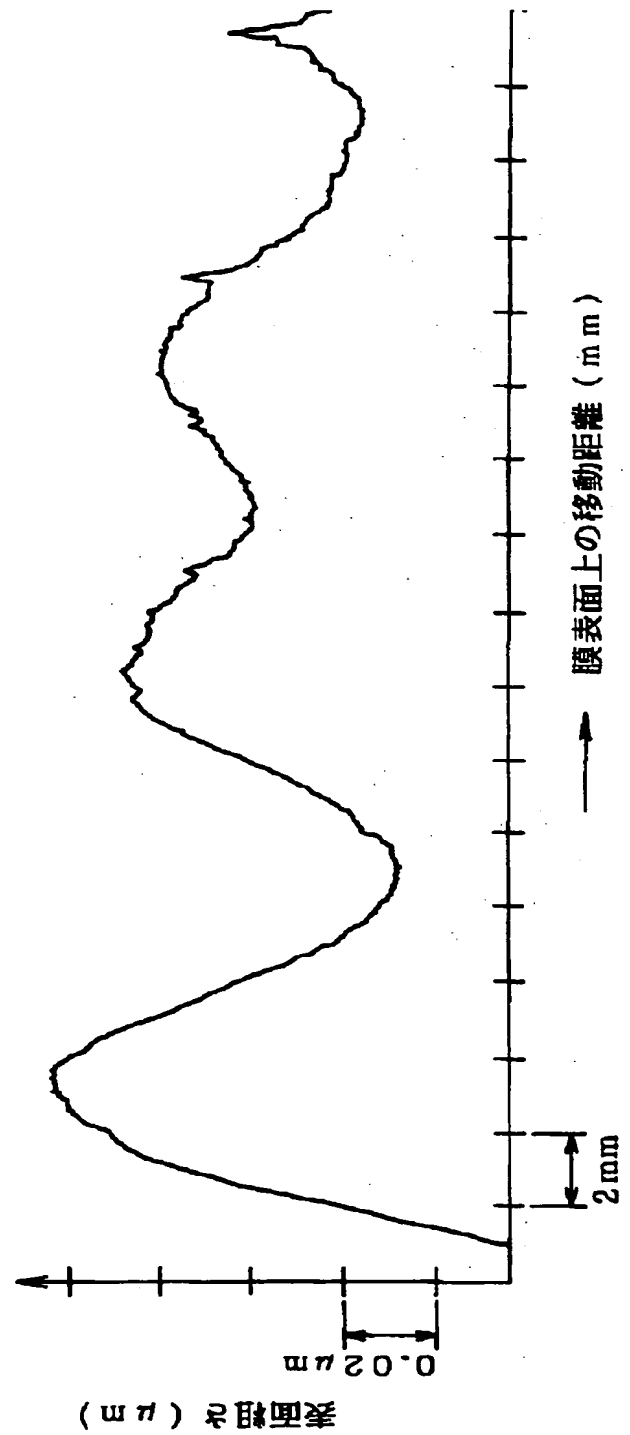
【図 3】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

G09F 9/35

// H01B 5/14

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7926-5G

A 7244-5G

This Page Blank (uspto)